平成２４年度環境測定分析統一精度管理ブロック会議議事録
―北海道・東北支部―

日時　平成２４年７月１３日(金)13:30～16:00
場所　山形テルサ　研修室A

1　開会

2　あいさつ

山形県環境科学研究センター　所長　阿部利春

3　議事

（１）　環境測定分析統一精度管理調査について
環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室　室長補佐　大久保敦
（２）　平成２３年度環境測定分析統一精度管理調査結果について
一般財団法人日本環境衛生センター環境科学部　主査　西尾高好

4　環境測定分析における留意点及び精度管理について

摂南大学理工学部生命科学科准教授　青笹治
(独)産業技術総合研究所環境管理技術研究部門長　田尾博明
環境省環境調査研修所講師　牧野和夫

5　ディスカッション

(座)：座長　(参N)：参加者　(助N)：助言者・有識者　(Nは複数の場合に表記)

（１）　ＢＯＤの植種液作成に市販品を用いることについて
（座長）　事前にいただいた質問事項について、説明をお願いします。
（参１）　精度管理や工場排水などのBOD測定では、市販品のBOD植種菌から作った植種液を用いている。確認のためにJISで定められているグルコース・グルタミン酸標準液を用いて一緒に測定を行っているが、設定値を満たさない低い値となってしまった。植種液の作成は取扱説明書のとおりに行ったが、県内の他の機関と同様に概ね設定値よりも低い傾向を示した。市販品の植種液を用いた場合に、測定値が設定値を満たす調整方法など、その他条件等があれば教えていただきたい。
（座長）　事前に各機関から回答をいただいているので、説明をお願いします。
（参２）　昨年度初めて市販のBOD植種菌を使ったが、測定値の傾向について把握していないのが現状。昨年度の統一精度管理で使ってみたが、結果を見ると、低い値だったと感じている。
（参３）　市販のものを使用しているが、精度管理が始まる少し前に、この植種菌がうまく働い

ていないのではないかと部内で話題になった。植種希釈水をばっ気する空気の洗浄を行った際に、標準液が設定値に近い値を示したので、これが有効なのではないかと思い様子を見ていたが、設定値を示したり示さなかったり不安定であるため、有効な手立てではあるものの、絶対的なものではないとわかった。植種として河川水を用いれば設定値を満たすので、植種希釈水の種類によってうまくいかないというところまではつきとめている。当面は河川水を使って測定を行い、市販品は設定値を満たすようになってから使用するという方針で動いている。

（参４）　市販品の BOD 植種菌を使用した場合、標準液の BOD が低くなる傾向があることは把握しているが、原因はまだつかめていないので、他県の状況をお聞きしたい。

（参５）　４年位前から市販品を使用しているが、標準液の BOD が低い値となることがあった。アンプルを溶解する時のばっ気時間を取扱説明書の時間より長くしてみたり、室温が低い時は加温してみたり、アンプルを２倍量使ってみたり試してみたが、時々低い値が出て、その傾向がはっきりわからない。低い値となった時の BOD の結果の取扱い方について教えていただきたい。

（参６）　５年ほど前に BOD Seed を用いた分析を検討したことがあるが、その際は説明書どおりで、ほぼ設定値となった。通常は湖沼水を植種液としており、それ以来検討していないので、皆様のご意見をお伺いしたい。

（参７）　植種液調製には市販品の BOD 植種菌を用いている。グルコース・グルタミン酸標準液を用いて測定した結果は皆様と同様に若干低めに出る傾向があった。何度か測定を繰り返すと、設定値の中に入ることがあるので、この原因についてはよくわかっておらず、現在検討中。工場排水などの検体にもこの市販品を用いているので、設定値より低くなった時の値の取扱いについて知見をお伺いしたい。また、河川水や湖沼水を植種液に用いる場合に保存方法についてよい方法をご存知であれば教えていただきたい。

（参８）　同様の経験があり、新しいカプセルを開けた時に成績が悪く、以前検討したことがある。その結果、同じメーカーのものであっても製造ロットによって、ずいぶんと測定値に違いが出るということがわかった。説明書どおりに調製すると低く出るロットがあり、その場合は植種液そのものの BOD 値が低いということが確認できた。その場合はカプセルの使用量を１粒から２粒に増やして植種液を調製してみると、BOD 値が上がってきて、設定値に近づく傾向があった。新しいものを開ける時には注意して使用するようにしている。

（参９）　昨年６月にグルコース・グルタミン酸混合液を用いて精度管理を行った。BOD 値はほぼ 220mg/L±10 の範囲内だったので、概ね良好ということで精度管理を終えた。それ以降は行っていないが、220mg/L よりも低いデータもあることから、ばらつきがあるのではないかと感じている。

（参１０）　通常立入調査の時は、消毒する前の排水を取るようにしており、極力植種は回避している。今回の精度管理では植種液として河川水を使用し、設定値の範囲内であることを確認した。市販品は使用したことがなく知見はない。

（助１）　そもそも標準液で正しい値が出ないことは問題ではあるが、いろいろ研究されている

中ではロットによって違うということで、おそらく工夫しても正常な値は出ないのではないかという気がする。ロットによって違うということは、性能的にも差があるのではないか。標準液でうまくいったとしても測定全てでうまくいっているとは確定できないので、本来であれば排水が流れ込む所の河川水等を用いた時と、市販品とを比較してうまくいくかどうかを確認してから使用しなければいけないと思う。通常の排水だと、阻害物質等が入っていても排水が流れ込む所のものであれば阻害に対して耐性ができた微生物がいて、きちんと BOD を測ることができるが、市販のものでは代用できないと思う。新しい試料等の時には、標準品で河川水等と市販品とを比べた上で使用することが重要であり、精度管理の場合にもそういうことを確認しなければならないと思う。

（助２）　バクテリアの増殖にはラグがあり、その後上昇カーブを描いて平衡に達するという過程をとる。その時に重要なのはラグの時間であり、それがどの位あるかで BOD の値は変わってくると思う。市販の菌種は乾燥した状態であり、水に溶かしてばっ気して使用するが、それをすぐに使った場合と、１日ばっ気して使った場合とでは、そこに増殖しているバクテリアの数は大きく変わってくると思う。勢いのいいバクテリアの場合は最初から数が多く、上昇カーブが速く描かれて、BOD の値は標準物質を使った場合の正常な値に達する。そのためには、前処理として検体の一部と Seeds を一緒にして一昼夜か２日バブリングさせ、バクテリアを活性化させることが必要である。バクテリアは条件が悪いと、スポアかシストの状態でいて、なかなか活性化されないことも考えられる。植種を活性化させて、増殖させる方法を見つけることができれば、良い結果が得られると思う。

（２） 妨害が疑われる BOD 検体の数値の取扱について

（座長）　事前にいただいた質問事項について、説明をお願いします。

（参１）　事業場排水等の BOD を測定する場合、植種希釈水を用いて２倍ごとの３段階希釈を行っている。通常であれば希釈に伴って酸素の消費量が約 1/2 ずつ減少していくが、産廃処分場放流水において希釈を行っても消費率がほぼ一定のままだった。何らかの妨害物質の存在が疑われたため、サンプルに標準液を添加して測定したところ、希釈に伴って標準液のＢＯＤは理論値に近くなっていったことから、測定データは希釈率の高い倍率を採用した。妨害が疑われる物質というのは、処分場の放流水なので、多々あるとは思うが、この検体の場合は亜硝酸が非常に高いものだった。各自治体で同様の事例があるかどうか、ある場合の対処方法や測定データの採用方法についてご教示いただきたい。

（座長）　事前に各機関から回答をいただいているので、説明をお願いします。

（参２）　昨年度、畜産排水にかかる苦情で、SS、アンモニア濃度、pH も高いような排水の BOD を測定したところ、消費率の変動がおかしかったことがあった。ほぼ消費せず、希釈倍率と関連性がないような形だった。市販品の植種菌を使用していたので、この排水に植種菌が合っていない、不適当だということで、排水が流れ込む沢水で測定をやり直したところ、正常な値を示すようになった。その後、特に畜産排水などでは沢水を植種として使用するようにしている。処分場やいつも測定しているところでないサンプルを測定

する場合も、そのように対応することとしている。ちなみにその際 pH が 9 近かったことや、アンモニア濃度が高かったことなどについて検討を行った。結局 A,B,C 液で pH を調整したりしており、排水の希釈率が高くなった時は大して影響を及ぼしていないことがわかったので、pH やアンモニア濃度以外の理由で測定がうまくいかなかったのか、原因を解明するには至っていない。

（参３）　無機系の事業場の排水で、DO1 が DO5 よりも高くなり、BOD を計算するとマイナスになる事例があった。おそらく妨害物質等が入っているのではと思われるが、まだ何が原因かわからず調査中である。

（参４）　昨年、植種を用いて段階希釈した検体が、希釈率に応じた酸素消費量の低下が見られず、欠測とした事例がある。当時は調製した植種液に関する不具合を疑ったが、原因がわからず、結局欠測とした。この事例では、欠測とした５検体のうち２検体が、アンモニア・アンモニア化合物、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、全窒素の値が非常に高い産廃処分場の検体だった。現在は硝化菌の寄与についても検討中だが、結果はまだ出ていない。

（参５）　同じような経験はないが、以前に当所で行った精度管理調査の報告会で「酸化剤が含まれていて DO が上がっていく検体」について話題になったことがある。この時、民間の検査機関の方から、JIS に則り、亜硫酸ナトリウムで処理して、それでも測れなければ欠測という話があった。

（参６）　事業場排水では概ね倍率の増加とともに消費率は減少している。産廃処分場で浸出水の測定を行っているが、そのような傾向は見られていない。

（助）　消費量が変わらないということは、酸化剤に関係があると感じた。その場合、亜硫酸ナトリウムで処理をすることが必要かと思う。また、アンモニア濃度等が高いということは、おそらく嫌気的な条件の排水に対して、好気的な菌が入れないなど、阻害的な要件があるのではないかと思われる。それにはばっ気すると良いのではないか。やはり排水が入り込むところの水を使用して測定するのが一番良いと思う。

（３）ダイオキシン類土壌の測定方法について

（座長）　質問事項について、説明をお願いします。

（参１）　今回の精度管理では簡易測定法マニュアルと土壌マニュアルの２つの分析方法があったが、今まで土壌マニュアルのみで、簡易測定法は用いたことがなかった。各自治体で行っている概況調査などで、実際に簡易測定法マニュアルを用いて土壌測定を行っているか、行っていれば、一般環境の測定箇所を数多く実施するためなど簡易測定法の利用目的についてお伺いしたい。

（座長）　事前にいただいた参加者からの回答では、簡易測定法マニュアルに基づいて測定しているところがほとんどないので、簡易測定法の扱い方について助言はありますでしょうか。

（助）　この簡易測定法マニュアルが作られた当初の目的は、汚染土壌が見つかった場合に汚染範囲を特定するとか、非常に多数の検体があるということで、それを設定して作られた。現状としては参加者の回答「土壌ダイオキシン類の調査は委託で行っているが、簡易測

定法で依頼しても料金的には安くならず、検体数を増やす等の対応も行うことができないため導入していない」とういうのが、最初の想定とは違ったところ。実際にはなかなか使われていないし、それに対応する分析機関も今回の調査では全国で５機関であり、発注する側も測定する側もなかなか採用していないというのが現状だと思う。

（４）　その他

（座長）　本日のご講演や精度管理調査について何かご意見はありますでしょうか。

（参１）　今回のディスカッションで BOD のことを取り上げていただき、私たちもその情報を知りたかったので助かった。今回、検討中と回答している機関も多いので、その検討内容について今後情報があれば教えていただけるとありがたい。

（座長）　後ほど、これらのテーマについてその後どうなっているかを、各機関に問い合わせて情報を集めたいと思います。

（助）　北海道・東北支部は活発に皆さんの意見が集まって、非常に有意義だった。これらの情報は全国の調査機関で共有すべき情報であるので、そこのところを工夫してほしい。確定した結果はすぐには出ないと思うが、いろいろな情報を皆さんが見えるところに挙げておくと、それが契機となって次の試験に役立つと思う。この支部だけに留まらず、全国に情報提供してほしいと考えている。

（座長）　全環研の事務局にも今回の内容を報告しておきます。

6　閉会